



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

11 N.º de publicación: ES 2 025 980

21 Número de solicitud: 9002346

51 Int. Cl.⁵: C01B 21/072

12

PATENTE DE INVENCION

A6

22 Fecha de presentación: 11.09.90

45 Fecha de anuncio de la concesión: 01.04.92

45 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.04.92

73 Titular/es:
Consejo Superior Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES

72 Inventor/es: Moreno Botella, Rodrigo;
Corral Martínez, María Paz;
Martínez Cáceres, Rafael;
Requena Balmaseda, Joaquín y
Moya Corral, José Serafin

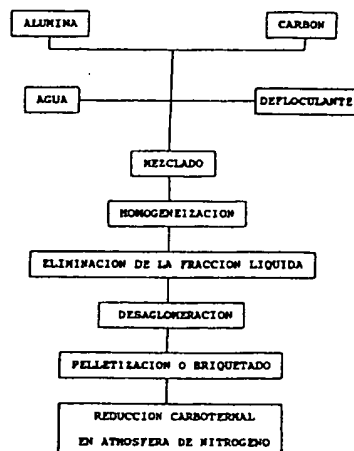
74 Agente: No consta

54 Título: Procedimiento de obtención de mezclas homogéneas nitrurables de alúmina+carbón en medio acuoso.

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de mezclas homogéneas nitrurables de alúmina + carbón en medio acuoso.

El procedimiento de homogeneización de mezclas de alúmina y carbón mediante la preparación de suspensiones estables en medio acuoso con ayuda de un defloculante orgánico. Tras la eliminación de la fracción líquida se obtienen polvos homogéneos nitrurables de mezclas de alúmina y carbón. A partir de dichas mezclas es posible sintetizar polvos de nitruro de aluminio mediante un proceso de reducción carbótermal en atmósfera de nitrógeno.



DESCRIPCION

Los materiales cerámicos constituidos por nitruro de aluminio presentan actualmente un gran interés dentro del campo de la electrónica en el que, debido a su alta conductividad térmica, constituye un material ideal como sustrato para circuitos integrados.

La síntesis de nitruro de aluminio se realiza por procedimientos muy diversos: nitruración directa del metal, por reacción en fase de vapor de tricloruro de aluminio con amoníaco, nitruración de aluminio en plasma de arco eléctrico, reducción carbotermal de alúmina. Es éste último proceso el que mejores expectativas presenta para la preparación a gran escala de polvos de nitruro de aluminio de alta pureza.

El proceso de reducción carbotermal de alúmina consiste en el tratamiento de una mezcla íntima de alúmina y carbón (grafito o más frecuentemente negro de humo o carbón activo) en atmósfera de N_2 a temperaturas comprendidas entre 1400 y 1600°C. Durante dicho tratamiento térmico tiene lugar la sustitución del oxígeno por nitrógeno en la red de la alúmina dando lugar a la formación del nitruro de aluminio. El oxígeno sustituido reacciona con el carbón eliminándose en forma de monóxido de carbono.

La reacción de reducción y, por lo tanto, el grado de nitruración alcanzado en el producto final depende, entre otros factores, de la homogeneidad de la mezcla $Al_2O_3 + C$, Heterogeneidades en la distribución del carbón en dicha mezcla dan lugar a la presencia de alúmina en el producto de reacción lo cual afectará muy negativamente a la conductividad térmica del producto final una vez sinterizado. De aquí la importancia del proceso de homogeneización en la síntesis de nitruros cerámicos por reducción carbotermal.

De cara a la producción industrial de nitruro de aluminio por reducción carbotermal, la preparación de la mezclas alúmina + carbón deben realizarse preferentemente mediante la utilización de un vehículo líquido para asegurar una buena homogeneidad.

En los trabajos publicados en la literatura científica relativos a la preparación de nitruros cerámicos mediante reducción carbotermal es frecuente la utilización de un líquido orgánico como medio de homogeneización o bien el mezclado en seco. Los procesos de homogeneización en medio acuoso apenas se utilizan, ya que presentan ciertas dificultades debido al carácter hidrófobo del carbón.

En un proceso de producción a gran escala la utilización de un líquido orgánico como vehículo de homogeneización requiere realizar una inversión económica adicional en la instalación de sistemas destinados a la recuperación del mismo lo cual, unido al propio coste del líquido orgánico, ha de repercutir directamente en los costes totales de producción.

Por otra parte, estos procedimientos de homogeneización presentan otro serio inconveniente desde el punto de vista medioambiental ya que resulta inevitable la contaminación del área de trabajo a causa de la evaporación de los líquidos orgánicos, con los consiguientes problemas de sa-

lud derivados de la inhalación de los vapores.

Por lo tanto, la homogeneización de mezclas de alúmina + carbón mediante la utilización de un vehículo acuoso constituye el método más conveniente desde los puntos de vista económico, técnico y medioambiental.

En la presente memoria se describe un procedimiento de preparación de mezclas homogéneas nitrurables de alúmina y carbón mediante la utilización de un vehículo líquido acuoso.

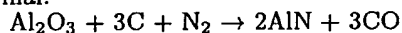
El procedimiento de preparación de mezclas homogéneas nitrurables de alúmina + carbón se recoge en el esquema de la Figura 1. Los materiales de partida utilizados son:

— alúminas de alta pureza (>99,5%)

— Carbón, bien como grafito o como carbón amorfo (negro de humo o carbón activo).

Con estos materiales de partida se procede a la preparación de una suspensión homogénea estable en medio acuoso añadiendo un defloculante orgánico, del tipo polielectrolito aniónico libre de álcalis, preferentemente una sal aniónica de un ácido policarboxílico.

El contenido total de sólidos en dicha suspensión puede variar entre el 10 y el 50% en peso. El contenido de carbón debe guardar una relación con respecto a la alúmina que viene dada por la estequiometría de la reacción de reducción carbotermal:



donde el carbón debe añadirse al menos en la cantidad estequiométrica, pudiéndose añadir un exceso respecto a la misma para favorecer la reacción.

Para llevar a cabo la defloculación de la suspensión se utilizan concentraciones de defloculante superiores al 10% en peso con relación al contenido en carbón.

Según se describe en el ejemplo 1, las suspensiones así preparadas presentan viscosidades inferiores a 50 mPa.s para una velocidad de cizalladura de $500\ s^{-1}$.

Preparada la mezcla homogénea se procede a la eliminación del vehículo líquido mediante cualquiera de los procedimientos convencionales, tales como filtración, colaje sobre molde de escayola, secado en estufa, atomización, etc. El polvo así obtenido puede encontrarse aglomerado por lo que es conveniente desaglomerarlo mediante un proceso de molienda hasta conseguir una distribución de aglomerados con un tamaño $\pm 100\ \mu m$.

Posteriormente, el polvo desaglomerado se pelletiza o se compacta en forma de briquetas, que se someten a nitruración a temperaturas comprendidas entre 1400° y 1600°C. El tamaño de las pellets esféricas debe ser inferior a 10 mm y las briquetas preparadas por prensado deben presentar una densidad inferior a $2\ g/cm^3$.

El siguiente ejemplo ilustra cómo se puede obtener un material de nitruro de aluminio según el procedimiento descrito en la presente invención.

Ejemplo 1

Para la preparación de la mezcla se parte de una alúmina comercial (Alcoa CT3000SG) con un contenido en impurezas inferior al 0,5% y un

tamaño medio de partícula de $0,5 \mu\text{m}$ y de un polvo de negro de humo submicrónico con una superficie específica de $105 \text{ m}^2/\text{g}$.

Estos componentes se mezclan en agua destilada en una relación de 42 g. de carbón por 100 g. de alúmina, siendo el contenido en sólidos del 39% en peso. Para deflocular la suspensión se añade un 20% en peso (con respecto al carbón) de un polielectrolito aniónico soluble en agua (comercializado por la Empresa Zschimmer & Schwarz GmbH & Co., nombre comercial DOLAPIX PC-33[®]), en concreto, una sal aniónica de un ácido policarboxílico, con un grupo nitrogenado y libre de álcalis. La mezcla se mantiene en agitación en molino de bolas de alúmina durante 2 horas.

La viscosidad aparente de la suspensión, medida en un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos, es $< 30 \text{ mPa.s}$ a una velocidad de cizalladura de 500 s^{-1} .

La eliminación del agua se realiza por colaje de la suspensión sobre molde de escayola y posterior secado en estufa a 100°C . La pieza así obtenida se tritura y se somete a un proceso de desaglomeración por molienda en seco en molino de bolas de alúmina hasta un tamaño $< 100 \mu\text{m}$.

A partir del polvo resultante se preparan pellets esféricas de diámetro inferior a 3mm. Estas pellets se someten a tratamientos térmicos de

1560°C durante 8 a 10 horas haciendo pasar un flujo de nitrógeno de $0,3 \text{ l/min}$.

El producto así obtenido está constituido exclusivamente por nitruro de aluminio según análisis cuantitativo por difracción de rayos X. El difractograma correspondiente se muestra en la figura 2.

A título comparativo, en la figura 3 se muestra asimismo el difractograma correspondiente a una mezcla de alúmina + carbón preparada en idénticas condiciones pero sin someter el polvo al proceso de desaglomeración posterior al secado de la mezcla. En este caso, el producto del tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno contiene restos de alúmina sin reaccionar debido a que la aglomeración del polvo impide la completa nitruración de la mezcla.

En la Figura 1 se muestra el esquema del proceso seguido para la preparación de mezclas homogéneas nitrurables de alúmina/carbón.

En la Figura 2 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la mezcla alúmina + carbón una vez desaglomerada y sometida a un tratamiento térmico a $1420^\circ\text{C}/4\text{h}$ bajo flujo de nitrógeno.

En la Figura 3 se muestra el difractograma de rayos X correspondiente a la mezcla alúmina + carbón sin desaglomerar y sometida a un tratamiento térmico a $1420^\circ\text{C}/4\text{h}$ bajo flujo de nitrógeno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de mezclas homogéneas nitrurables de la alúmina + carbón en medio acuoso caracterizado porque consiste en:

- la preparación de una suspensión estable de alúmina y carbón cuyo contenido en sólidos está comprendido entre el 10 y el 50% en peso, con la adición de un defloculante tipo polielectrolito aniónico hidrófilo libre de álcalis, preferentemente una sal aniónica de un ácido policarboxílico (tal como el DOLAPIX PC-33[®]) de Zschimmer & Schwarz GmbH & Co), en concentraciones superiores al 10% con respecto al contenido de carbón. La viscosidad aparente de la suspensión es inferior a 50 mPa.s a una velocidad de cizalladura de 500 s⁻¹.
- eliminación del vehículo líquido mediante procedimientos convencionales tales como filtración, secado, colaje en molde de escayola, atomización, etc.

- desaglomeración del polvo o la torta obtenidos tras la eliminación de la fracción líquida.
- pelletización o briquetado del polvo desaglomerado.

2. Un procedimiento según reivindicación 1 caracterizado porque la desaglomeración del polvo obtenido tras la eliminación de la fracción líquida se realiza hasta un tamaño de aglomerado inferior a las 100 μ m.

3. Un procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque el polvo desaglomerado se pelletiza hasta obtener gránulos esféricos con un diámetro inferior a 10 mm.

4. Un procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque se preparan briquetas con una densidad inferior a 2 g/cm³.

5. Un procedimiento según reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado porque se obtienen polvos de nitruro de aluminio con un contenido del mismo \pm 98%, mediante tratamientos térmicos bajo flujo de nitrógeno en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 1400° y 1600°C.

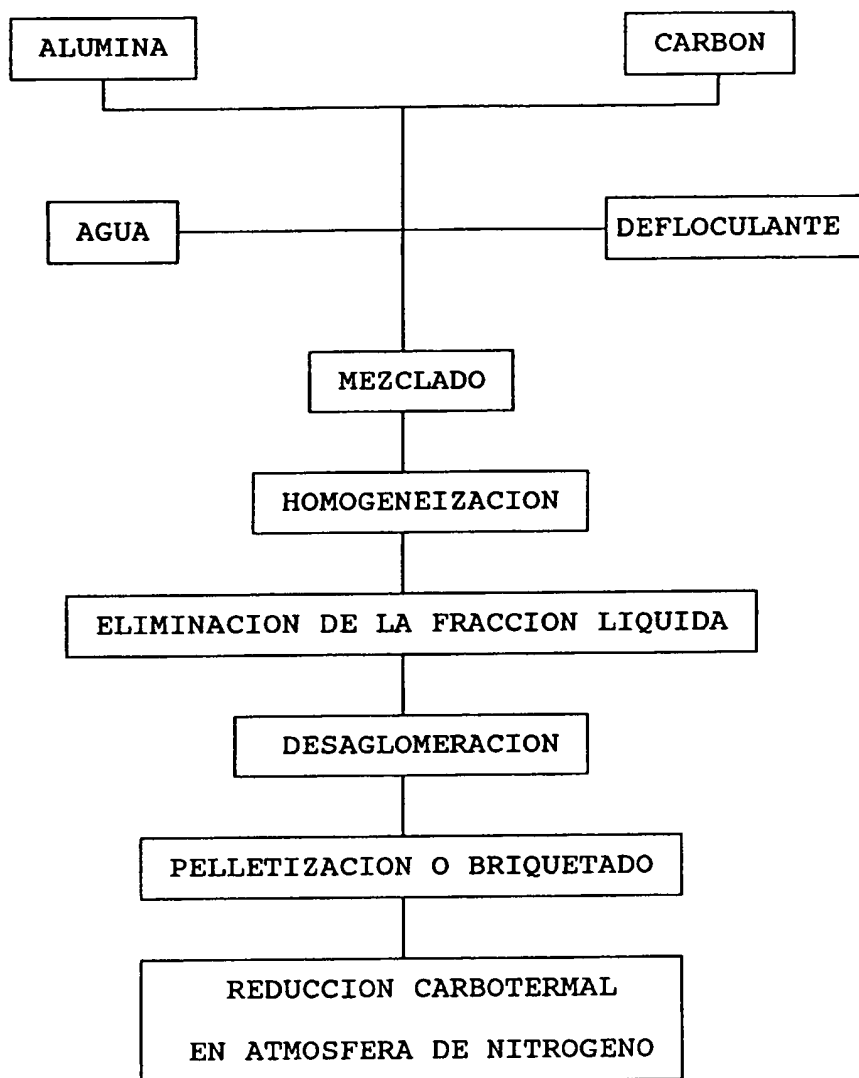


FIGURA 1.

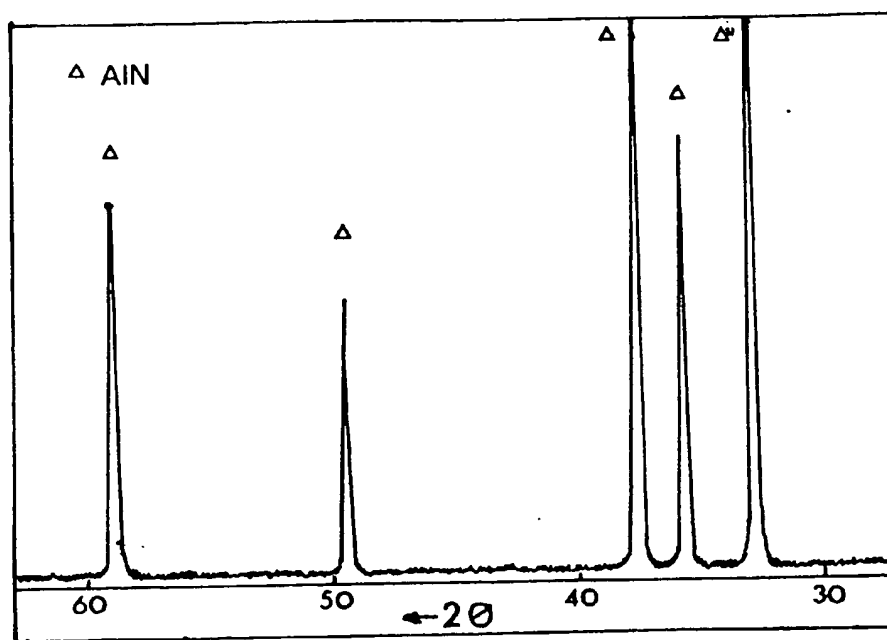


Fig.2

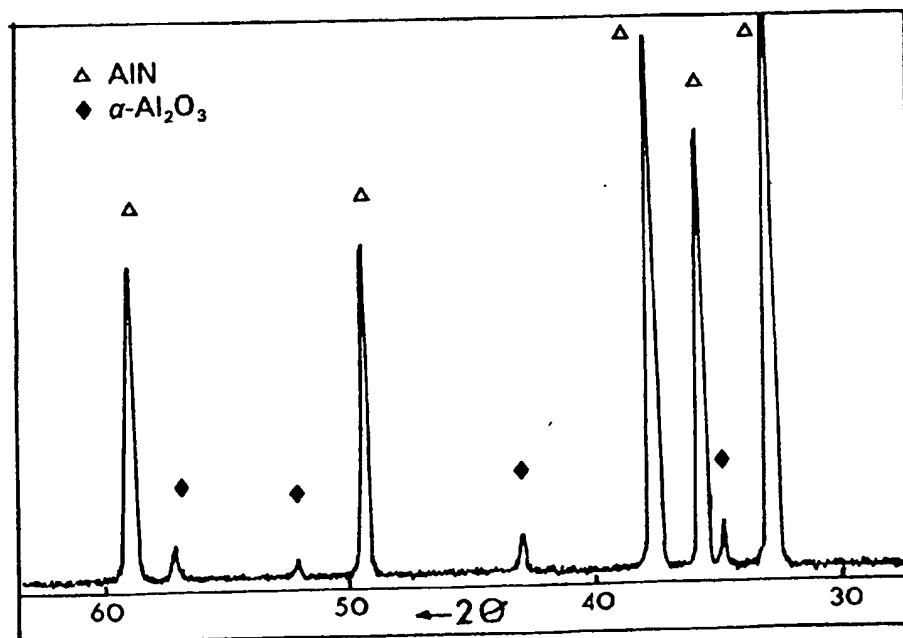


Fig.3